



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 40 03 939 C 2**

⑤① Int. Cl.⁵:
B 01 J 23/56
B 01 D 53/38
F 01 N 3/10

- ②① Aktenzeichen: P 40 03 939.0-41
②② Anmeldetag: 9. 2. 90
④③ Offenlegungstag: 14. 8. 91
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 3. 92

DE 40 03 939 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

Domesle, Rainer, Dr., 8755 Alzenau, DE; Engler,
Bernd, Dr., 6450 Hanau, DE; Schmidt, Felix, Dr., 7888
Rheinfelden, DE; Schubert, Peter, Dr., 7889
Grenzach, DE; Koberstein, Edgar, Dr., 8755 Alzenau,
DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 29 07 106 C2

⑤④ Katalysator für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen

DE 40 03 939 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft allgemein einen Katalysator für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen durch Oxidation und/oder Reduktion mit Aluminiumoxid der Übergangsreihe als Träger, welcher 3 bis 70 Gew.-% CeO_2 , 0 bis 20 Gew.-% La_2O_3 , gegebenenfalls als Mischung mit anderen Seltenerdmetalloxiden, 1 bis 20 Gew.-% ZrO_2 , 0 bis 10 Gew.-% Fe_2O_3 und 0 bis 20 Gew.-% NiO als Promotor enthält, und einer auf den Träger aufgetragenen aktiven Phase aus 0,02–3 Gew.-% Platin und/oder Palladium sowie Rhodium, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und/oder Palladium und dem Rhodium von 1 : 2 bis 15 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1, und gegebenenfalls einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Palladium von 10 : 1 bis 1 : 5, erhältlich durch Imprägnieren des gegebenenfalls gitterstabilisierten Trägers mit einer Lösung einer Promotorverbindung und/oder durch Vermischen desselben mit einer Suspension von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten des jeweiligen Promotorelements, nachfolgendes Behandeln an Luft bei 300 bis 900°C und anschließendes Imprägnieren mit einer Lösung von Verbindungen der Edelmetalle, Trocknen und gegebenenfalls Aktivieren in einem Wasserstoff enthaltenden Gas, gegebenenfalls bei hydrothermalen Bedingungen, bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 1050°C, wobei der Katalysator gegebenenfalls in Form eines Überzugs auf einem inerten Träger aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, vorliegt.

Bedingt durch ein gesteigertes Umweltbewußtsein wird die Gesetzgebung hinsichtlich der Festschreibung von Abgasgrenzwerten für die Schadstoffe Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide aus Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere aus Kraftfahrzeugen, fortlaufend verschärft. Dies hat zur Folge, daß die sog. Kaltstartphase eine herausragende Bedeutung gewinnt. Es besteht daher ein Bedarf an Katalysatoren, die bereits bei möglichst niedrigen Abgastemperaturen die Schadstoffe in hohem Maße umsetzen können. Da gleichzeitig die Motorenentwicklung einen Trend zu Konzepten zeigt, die vermehrt die Arbeitsphasen mit Sauerstoffüberschuß (mageres Abgas) benutzen, ergeben sich auch für das Dauerstandsverhalten der Katalysatoren härtere Anforderungen. Weiterhin ist aus Kostengründen aber auch aus Gründen der Verfügbarkeit der Platingruppenmetalle erwünscht die Menge an Edelmetall pro Katalysator abzusinken. Dabei können jedoch Einbußen in Aktivität und Haltbarkeit der Katalysatoren auftreten, die nicht akzeptabel sind.

Die Erfindung geht grundsätzlich von Katalysator-Zusammensetzungen aus, die in der DE-PS 29 07 106 angegeben sind und erweitert und modifiziert diese in vorteilhafter Weise.

Die DE-PS 29 07 106 beschreibt Abgaskatalysatoren, die aus einer auf Aluminiumoxid der Übergangsreihe aufgetragenen aktiven Phase bestehen, die neben Platin und Rhodium Kobalt und/oder Nickel als Nichtedelmetall enthalten können. Sie werden durch Imprägnieren des gegebenenfalls gitterstabilisierten Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Platins und des Rhodiums und gegebenenfalls der Nichtedelmetalle. Trocknen und Behandeln in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom bei Temperaturen von 250 bis 650°C hergestellt. Vor dem Imprägnieren des Trägermaterials mit den Platingruppenmetallverbindungen und den Nichtedelmetallverbindungen wird der Träger mit einer wäßrigen Cer-, Zirkonium- und Eisensalzlösung imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt und anschließend bei 500 bis 700°C getempert.

Aufgabe der Erfindung ist, die eingangs genannten Bedürfnisse durch eine Verbesserung des Kaltstartverhaltens, der Mager-Dauerstandsfestigkeit und einer Absenkung der spezifischen Edelmetallbelastung zu erfüllen.

Bei den Katalysatoren gemäß der Erfindung ist neben dem stofflichen Aufbau auch die Art der Herstellung bedeutsam.

Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen mit Aluminiumoxid der Übergangsreihe als Träger, welcher 3 bis 70 Gew.-% CeO_2 , 0–20 Gew.-% La_2O_3 , gegebenenfalls als Mischung mit anderen Seltenerdmetalloxiden und 1 bis 20 Gew.-% ZrO_2 und 0 bis 10 Gew.-% Fe_2O_3 und 0 bis 20 Gew.-% NiO als Promotor enthält, und einer auf den Träger aufgetragenen aktiven Phase aus 0,02–3 Gew.-% Platin und/oder Palladium und Rhodium, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und/oder Palladium und dem Rhodium von 1 : 2 bis 15 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1, und gegebenenfalls einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Palladium von 10 : 1 bis 1 : 5, erhältlich durch Imprägnieren des gegebenenfalls gitterstabilisierten Trägers mit einer Lösung einer Promotorverbindung und/oder durch Vermischen desselben mit einer Suspension von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten des jeweiligen Promotorelements, nachfolgendes Behandeln an Luft bei 300 bis 900°C und anschließendes Imprägnieren mit einer Lösung von Verbindungen der Edelmetalle, Trocknen und gegebenenfalls Aktivieren in einem Wasserstoff enthaltenden Gas, gegebenenfalls bei hydrothermalen Bedingungen, bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 1050°C, wobei der Katalysator gegebenenfalls in Form eines Überzugs auf einem inerten Träger aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, vorliegt.

Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, daß er Lithium, Kalium, Rubidium, Magnesium, Calcium, Barium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Eisen, Kobalt und/oder Nickel als Nichtedelmetall in einer Menge bis zur 5fachen Masse des Gesamt-Edelmetalls enthält und daß er durch Imprägnieren des promotorhaltigen Trägers mit einer Lösung A) von Verbindungen des Platins und/oder des Palladiums in einer Menge, welche mindestens 30% der Gesamtmasse von Platin und/oder Palladium entspricht, Trocknen und Aktivieren, dann Imprägnieren mit einer Lösung B), welche neben der Verbindung von Rhodium und gegebenenfalls die Restmenge an Platin- und/oder Palladium-Verbindung ein oder mehrere Verbindungen der vorstehenden Nichtedelmetalle enthält sowie erneutes Trocknen und Aktivieren erhältlich ist.

Beim erfindungsgemäßen Katalysator liegen die prozentualen CeO_2 -Mengen bei Einsatz von geformten Trägern aus aktivem Al_2O_3 bei 3 bis etwa 20, vorzugsweise bei 4 bis 10 Gew.-%; bei den Wabenkatalysatoren enthält der durch Dispersionsbeschichtung auf die inerte Wabe aufgetragene Katalysator jedoch mindestens 15 Gew.-% CeO_2 .

Ein wesentliches erfindungsgemäßes Merkmal des neuen Katalysators ist die Mitverwendung bestimmter

Nichtedelmetalle in unmittelbarer Nachbarschaft von Rhodium.

Die erfindungswesentliche Plazierung der Nichtedelmetalle Li, K, Rb, Mg, Ca, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Fe, Co, und/oder Ni in unmittelbarer Nachbarschaft von Rhodium ist an eine spezielle Herstellungsweise geknüpft, bei der promotorhaltige Aluminiumoxidträger zuerst mit einer Lösung von Pt- und/oder Pd-Verbindungen imprägniert werden und nach Trocknen und Aktivieren, gegebenenfalls in einem H₂ enthaltenden Gas und gegebenenfalls bei hydrothermalen Bedingungen (z. B. Dämpfen in einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre) mit einer das Rhodium und die genannten Nichtedelmetalle enthaltenden zweiten Lösung imprägniert und aktiviert werden. Dabei gilt die Maßgabe, in der ersten Lösung (A) mindesten 30% der Gesamtmasse von Pt und/oder Pd vorzusehen, so daß ein großer Anteil dieser Elemente der Nachbarschaft zu den genannten Nichtedelmetallen entzogen bleibt.

Die erfindungsgemäß eingebrachten Nichtedelmetalle können somit verstärkt in Wechselwirkung mit dem die Reduktionswirkung vermittelnden Rhodium treten.

Eine quantitative Trennung der örtlichen Sphären von Rhodium und Pt und/oder Pd braucht nicht vorzuliegen. Wesentlich ist, daß die beiden Edelmetallarten überwiegend nicht in miteinander verfilztem oder legiertem Zustand vorliegen, wofür die erfindungsgemäße Einbringung sorgt.

Der Katalysator kann als Trägerkatalysator, z. B. in kugelförmiger oder anders geformter Gestalt vorliegen (Schüttgut). Er kann aber auch als Überzug auf einem inerten, strukturverstärkenden Träger aus Keramik oder Metall vorliegen. Solche inerten Träger können Waben aus Cordierit, Mullit, α -Aluminiumoxid oder aus einer ferritischen Stahllegierung sein. Auch kompakte Formkörper aus den genannten Materialien sind verwendbar.

Eine günstige Ausführungsform des Katalysators besteht darin, daß bei Wabenkatalysatoren oder Schüttgut-Schalenkatalysatoren mit inertem Trägerkern 30 bis 100% der Gesamtmasse des die Promotoren enthaltenden Aluminiumoxidträgers vor dem Aufbringen von Lösung A) und 0 bis 70% dieser Gesamtmasse vor dem Aufbringen von Lösung B) als Überzug abgeschieden wird, wobei die vor Aufbringen von Lösung B) abgeschiedene Teilmasse niedrigere Konzentrationen an den verwendeten Promotoren im Rahmen der vorgesehenen Konzentrationsbereiche aufweist als die Restmasse.

Aber auch eine Katalysatorvariante hat sich als vorteilhaft erwiesen, bei der der Promotor CeO₂ in die vor Aufbringen von Lösung A) vorliegende Trägermasse über eine wasserlösliche Verbindung, und in die vor Aufbringen von Lösung B) vorliegende Trägermasse durch Vermischen mit einer Suspension von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten eingebracht ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator werden folgende Vorteile erzielt:

1. Niedrigere Kaltstarttemperaturen für alle drei Schadstoffkomponenten, nämlich Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide;
2. erhöhte Konversionsgrade für alle drei Schadstoffkomponenten, nämlich Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide;
3. besseres Dauerstandsverhalten.

Durch diese Steigerung der Leistung eröffnet sich die Möglichkeit, die Edelmetallgehalte insbesondere die Platingehalte pro Liter Katalysatorvolumen ohne wesentliche Aktivitätseinbußen abzusenken.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Wabenkörper aus Cordierit mit 62 Zellen/cm² wurde mit 180 g/l Katalysatorvolumen eines Oxidgemisches beschickt. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 48 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

70,3 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
 15,0 Gew.-Teile Ceroxid, als Ammoniumcer(IV)nitrat
 4,2 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylacetat
 8,0 Gew.-Teile Nickeloxid
 2,5 Gew.-Teile Eisenoxid

Nach der Belegung des Wabenkörpers mit der Oxidschicht wurde bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 400°C aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper in eine wäßrige Lösung von Hexachloroplatinsäure, Palladium(II)-chlorid und Rhodium(III)-chlorid im Gewichtsverhältnis Pt : Pd : Rh von 6 : 4 : 1 getaucht und getrocknet. Nach einer zweistündigen Temperung bei 350°C an Luft erfolgte schließlich die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 450°C für die Dauer von 4 Stunden. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 1,77 g/l Trägervolumen.

Beispiel 1

Ein keramischer Wabenkörper (62 Zellen/cm²) wurde mit der gleichen Oxidschicht und auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, beschichtet, getrocknet und aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper zunächst in eine wäßrige, Hexachloroplatinsäure und Palladium(II)-chlorid enthaltende Lösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 350°C an der Luft aktiviert. Die hierdurch aufgebrauchte Menge an Platin betrug 100 Gew.-%, an Palladium 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des jeweiligen Edelmetalls im fertigen Katalysator. Die Restmenge des Palladiums sowie das Rhodium wurden mittels eines

zweiten Imprägnierschrittes mit einer Lösung B, die zusätzlich zu den Edelmetallsalzen Palladiumchlorid und Rhodiumchlorid das Nichtedelmetall Lithium in Form von Lithiumchlorid enthielt, auf dem Träger fixiert, getrocknet und aktiviert. Abschließend wurde 4 Stunden bei 450°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 1,77 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis zwischen den Edelmetallen Pt : Pd und Rh war 6 : 4 : 1. Der Dotierungsanteil an Lithium betrug das 2,5fache der Gesamtmenge an Edelmetall.

Beispiel 2

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 1. Das durch die Edelmetallimprägnierlösung B zusätzlich eingebrachte Nichtedelmetall war hier jedoch Samarium als Samarium(III)-acetat. Die Samarium-Dotierungsmenge betrug das 0,5fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Beispiel 3

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 1. Das durch die Edelmetallimprägnierlösung B zusätzlich eingebrachte Nichtedelmetall war hier jedoch Kobalt als Kobaltnitrat. Dieser Kobalt-Dotierungsanteil betrug das 2fache der Gesamtmenge an Edelmetall.

Beispiel 4

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 1. Das durch die Edelmetallimprägnierlösung B zusätzlich eingebrachte Nichtedelmetall war hier jedoch Cer als Cer(III)-acetat. Diese Dotierungsmenge an Cer betrug das 4fache der Gesamtmasse an Edelmetall.

Vergleichsbeispiel 2

Ein wabenförmiger keramischer Monolith (62 Zellen/cm²) wurde mit insgesamt 160 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches beschichtet. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 51 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

59 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
30 Gew.-Teile Ceroxid, als Cer(III)-acetat
3 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylnitrat
8 Gew.-Teile Lanthanoxid, als Lanthan(III)-nitrat

Nach der Belegung des Trägerkörpers mit der Oxidschicht wurde bei 130°C getrocknet und 2 Stunden bei 650°C aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper in eine Lösung von Hexachloroplatinsäure und Rhodiumnitrat im Gewichtsverhältnis Pt : Rh von 2,5 : 1 getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C an der Luft aktiviert. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 0,88 g/l Trägervolumen.

Beispiel 5

Ein keramischer Wabenkörper (62 Zellen/cm²) wurde mit der gleichen Oxidschicht und im wesentlichen auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 2 beschrieben, beschichtet. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 2 wurde der Wabenkörper jedoch zunächst nur mit 2/3 der Gesamtmenge der Oxidschicht belegt. Der so beschichtete Wabenkörper wurde anschließend in eine wäßrige Hexachloroplatinsäurelösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C an der Luft aktiviert. Danach wurde das letzte Drittel der Gesamtmenge der Oxidschicht in der bereits beschriebenen Weise aufgebracht, getrocknet und aktiviert, bevor der so beladene Wabenkörper in eine wäßrige, Rhodiumchlorid und Nickelacetat enthaltende Lösung B getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C aktiviert wurde. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,88 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh war 2,5 : 1. Der Dotierungsanteil an Nickel betrug das Doppelte der Gesamtmasse an Edelmetall.

Beispiel 6

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 5 mit dem Unterschied, daß das durch die Edelmetallimprägnierlösung B zusätzlich eingebrachte Nichtedelmetall Barium war, eingesetzt als Bariumnitrat. Dieser Barium-Dotierungsanteil betrug das 3fache der Gesamtmenge an Edelmetall.

Beispiel 7

Die Beschichtung des keramischen Wabenkörpers erfolgte mit der gleichen Oxidschicht und im wesentlichen auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 2. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 2 wurde der Wabenkörper jedoch zunächst nur mit 1/3 der Gesamtmenge der Oxidschicht belegt. Der so beschichtete Wabenkörper wurde anschließend in eine wäßrige Hexachloroplatinsäurelösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C an der Luft aktiviert. Danach wurden die fehlenden beiden Drittel der Gesamtmenge der Oxidschicht in der bereits beschriebenen Weise aufgebracht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C aktiviert, bevor der so

beladene Wabenkörper in eine wäßrige, Rhodiumnitrat und Lanthannitrat enthaltende Lösung B getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C aktiviert wurde. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,88 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh war 2,5 : 1. Der Lanthan-Dotierungsanteil betrug das 1,5fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Beispiel 8

Ein keramischer Wabenkörper mit 62 Zellen/cm² wurde mit der gleichen Oxidschicht und im wesentlichen auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 2 beschrieben, beschichtet. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 2 wurde der Wabenkörper jedoch zunächst nur mit der Hälfte der Gesamtmenge der Oxidschicht belegt. Der so beschichtete Wabenkörper wurde anschließend in eine wäßrige Hexachloroplatinsäurelösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C an der Luft aktiviert. Danach wurde die zweite Hälfte der Gesamtmenge der Oxidschicht in der beschriebenen Weise aufgebracht, getrocknet und aktiviert, bevor der so beladene Wabenkörper in eine Rhodiumnitrat und Bariumnitrat enthaltende Lösung B getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C aktiviert wurde. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,88 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh war 2,5 : 1. Der Dotierungsanteil an Barium entsprach der Edelmetall-Gesamtmenge.

Beispiel 9

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2 mit dem Unterschied, daß nach der Aufbringung der Oxidschicht der so beladene Wabenkörper zunächst in eine wäßrige Hexachloroplatinsäurelösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C an Luft aktiviert wurde. Das Rhodium wurde mittels eines zweiten Imprägnierschrittes mit einer Lösung B, die zusätzlich zum Rhodiumnitrat des Nichtedelmetall Eisen in Form von Eisen(III)-chlorid enthielt, auf dem Träger fixiert, getrocknet und 2 Stunden bei 600°C aktiviert.

Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,88 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh betrug 2,5 : 1. Der Dotierungsanteil an Eisen betrug das 2fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Beispiel 10

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 9. Die mit der Edelmetallimprägnierlösung B zusätzlich eingebrachte Dotierungsmenge an Eisen betrug jedoch das 5fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Vergleichsbeispiel 3

Ein wabenförmiger Verstärker aus Cordierit mit 62 Zellen/cm² wurde mit 130 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches beschichtet. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 58 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

31 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
65 Gew.-Teile Ceroxid
2 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylnitrat
2 Gew.-Teile NiO, als Nickel(III)-acetat

Nach der Belegung des Trägerkörpers mit der Oxidschicht wurde bei 150°C getrocknet und 3 Stunden bei 500°C aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Verstärker in eine wäßrige Lösung von Tetraaminplatin(II)-hydroxid, Palladium(II)-chlorid und Rhodium(III)-chlorid im Gewichtsverhältnis Pt : Pd : Rh von 2 : 1 : 1 getaucht und getrocknet.

Nach einer einstündigen Temperung bei 500°C an der Luft erfolgte schließlich die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze in einem Wasserdampf enthaltenden Wasserstoffstrom (H₂O : H₂ = 1 : 3) bei einer Temperatur von 550°C für die Dauer von 3 Stunden. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 0,64 g/l Trägervolumen.

Beispiel 11

Ein keramischer Wabenkörper (62 Zellen/cm²) wurde mit der gleichen Oxidschicht versehen und auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, beschichtet, getrocknet und aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper zunächst in eine wäßrige, Tetraaminplatin(II)-hydroxid und Palladium(II)-chlorid enthaltende Lösung A getaucht, getrocknet und 1 Stunde bei 500°C aktiviert. Die damit aufgebrauchte Menge an Platin betrug 100 Gew.-%, an Palladium 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des jeweiligen Edelmetalls am fertigen Katalysator. Die Restmenge des Palladium sowie das Rhodium wurden mittels eines zweiten Imprägnierschrittes mit einer Lösung B, die zusätzlich zu den Edelmetallsalzen Palladiumchlorid und Rhodiumchlorid die Nichtedelmetalle Calcium und Praseodym (Massenverhältnis Ca : Pr = 2 : 1) in Form ihrer Nitrate enthielt, auf dem Träger fixiert, getrocknet und aktiviert. Abschließend wurde 3 Stunden bei 550°C in einem Wasserdampf enthaltenden Wasserstoffstrom (H₂O : H₂ = 1 : 3) reduziert. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators war 0,64 g/l Trägervolumen. Die Gesamtmenge an den Dotierungselementen Calcium und Praseodym betrug das 4fache der Gesamtmasse an Edelmetall.

Beispiel 12

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 11 mit dem Unterschied, daß mit der Edelmetallimprägnierung A 90 Gew.-% des Platins und 80 Gew.-% des Palladiums und mit der Edelmetallimprägnierlösung B 100 Gew.-% des Rhodiums, 10 Gew.-% des Platins und 20 Gew.-% des Palladiums, zusammen mit den Nichtedelmetallen Kalium (als Chlorid), Barium (als Nitrat) und Eisen (als Nitrat) im Massenverhältnis K : Ba : Fe = 1 : 3 : 1 auf dem Träger fixiert wurden. Die Gesamtmenge an Edelmetall des fertigen Katalysators betrug ebenfalls 0,64 g/l Trägervolumen, der Dotierungsanteil an den Nichtedelmetallen Kalium, Barium und Eisen betrug insgesamt das 5fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Vergleichsbeispiel 4

Ein wabenförmiger keramischer Verstärker mit 62 Zellen/cm² wurde mit 145 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches beschichtet. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 56 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

56 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
31 Gew.-Teile Ceroxid
8 Gew.-Teile Zirkonoxid
5 Gew.-Teile Lanthanoxid, als Lanthan(III)-acetat

Nach der Belegung des Wabenkörpers mit der Oxidschicht wurde bei 135°C getrocknet und 1 Stunde bei 350°C aktiviert. Der so beschichtete Wabenkörper wurde sodann in eine wäßrige Lösung von Palladiumnitrat und Rhodiumchlorid im Gewichtsverhältnis Pd : Rh von 4 : 1 getaucht, getrocknet, 1 Stunde bei 400°C an der Luft und weitere 3 Stunden bei 400°C im Wasserstoffstrom behandelt. Der Gesamtgehalt an Edelmetall des fertigen Katalysators war 0,78 g/l Trägervolumen.

Beispiel 13

Ein Wabenkörper aus Cordierit mit 62 Zellen/cm² wurde mit 145 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches, dessen Zusammensetzung der im Vergleichsbeispiel 4 entsprach, belegt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 4 wurden jedoch zunächst 90 g/l Trägervolumen einer Oxidschicht aufgebracht. Dabei wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 54 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

45,8 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
38,9 Gew.-Teile Ceroxid
9,6 Gew.-Teile Zirkonoxid
5,0 Gew.-Teile Lanthan(III)-oxid, als Lanthanacetat

Nach der Belegung des Wabenkörpers mit dieser ersten Oxidschicht wurde bei 135°C getrocknet und 1 Stunde bei 350°C aktiviert. Der so beschichtete Wabenkörper wurde anschließend in eine wäßrige Palladiumnitratlösung A getaucht, getrocknet und 1 Stunde bei 400°C an der Luft behandelt.

Danach wurden weitere 55 g/l Trägervolumen einer zweiten Oxidschicht aufgebracht. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 55 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch eingesetzt:

72,7 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
18,2 Gew.-Teile Ceroxid, als Cer(III)-nitrat
5,5 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylacetat
3,6 Gew.-Teile Lanthan(III)-oxid

Nach abermaliger Trocknung und Aktivierung wurde der so beschichtete Wabenkörper in eine wäßrige, Rhodium(III)-chlorid, Lithiumchlorid und Neodym(III)-nitrat enthaltende Lösung B getaucht, getrocknet, 1 Stunde bei 400°C an der Luft aktiviert und weitere 3 Stunden bei 400°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,78 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pd : Rh war 4 : 1. Der Anteil an den Nichtedelmetallen Lithium und Neodym betrug das 3,5fache der Edelmetall-Gesamtmasse. Das Massenverhältnis Li : Nd war 1 : 1.

Vergleichsbeispiel 5

Ein keramischer Wabenkörper (62 Zellen/cm²) wurde mit 150 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches beschichtet. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 68 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

49 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
41 Gew.-Teile Ceroxid, als Cer(III)-oxalat-nonahydrat
10 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylnitrat

Nach der Belegung des Wabenkörpers mit der Oxidschicht wurde bei 150°C getrocknet und 3 Stunden bei 350°C aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper in eine wäßrige Lösung von Tetraamminplatin(II)-nitrat und Rhodium(III)-chlorid getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 350°C aktiviert. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,33 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis der Edelmetalle Pt : Rh war 1 : 1.

Beispiel 14

Ein keramischer Wabenkörper wurde mit der gleichen Oxidschicht und auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 5 beschrieben, beschichtet, getrocknet und aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper zunächst in eine wäßrige Tetraamminplatin(II)-nitratlösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 350°C an der Luft aktiviert. Die hierdurch aufgebrauchte Menge an Platin betrug 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Platins am fertigen Katalysator. Die Restmenge des Platins sowie das Rhodium wurde mittels eines zweiten Imprägnierschrittes mit einer Lösung B, die zusätzlich zu den Edelmetallsalzen Hexachloroplatinsäure und Rhodium(III)-nitrat das Nichtedelmetall Rubidium als Rubidiumnitrat enthielt, auf dem Träger fixiert, getrocknet und aktiviert.

Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 0,33 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh war 1 : 1. Der Dotierungsanteil an Rubidium betrug das 3fache der Gesamtmenge an Edelmetall.

Vergleichsbeispiel 6

Ein Wabenkörper aus Cordierit mit 62 Zellen/cm² wurde mit 169 g/l Trägervolumen eines Oxidgemisches beschichtet. Hierzu wurde eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 62 Gew.-% und folgender Zusammensetzung für das nach der Aktivierung vorliegende Oxidgemisch verwendet:

67,5 Gew.-Teile γ -Aluminiumoxid
28,5 Gew.-Teile Ceroxid, als Cer(III)-acetat
2,6 Gew.-Teile Zirkonoxid, als Zirkonylacetat
1,4 Gew.-Teile Eisen(III)-oxid

Der mit der Oxidschicht belegte Wabenkörper wurde bei 135°C getrocknet und 4 Stunden bei 300°C an der Luft aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper in eine wäßrige Lösung von Platinnitrat und Rhodiumchlorid getaucht und getrocknet. Nach einer zweistündigen Temperung bei 400°C an der Luft erfolgte schließlich die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze im Wasserdampf enthaltende Wasserstoff-Stickstoffstrom (Volumenverhältnis N₂ : H₂ : H₂O = 87 : 3 : 10) bei einer Temperatur von 880°C für die Dauer von 2,5 Stunden. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 1,06 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis Pt : Rh war 3 : 1.

Beispiel 15

Ein keramischer Wabenkörper (62 Zellen/cm²) wurde mit der gleichen Oxidschicht und auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 6 beschrieben, beschichtet, getrocknet und aktiviert. Anschließend wurde der so beschichtete Wabenkörper zunächst in eine wäßrige, Platinnitrat enthaltende Lösung A getaucht, getrocknet und 2 Stunden bei 400°C an der Luft aktiviert. Die hierdurch aufgebrauchte Menge an Platin betrug 80 Gew.-% der Gesamtmenge des Platins am fertigen Katalysator. Die Restmenge des Platins und des Rhodiums wurden in einem zweiten Imprägnierschritt mit einer wäßrigen Lösung B, die zusätzlich zu den Edelmetallsalzen Hexachloroplatin(IV)-säure und Rhodium(III)-chlorid das Nichtedelmetall Magnesium in Form von Magnesiumchlorid enthielt, auf dem Träger fixiert, getrocknet und aktiviert. Abschließend wurde 2,5 Stunden bei 880°C im Wasserdampf enthaltenden Stickstoff-Wasserstoffstrom (Volumenverhältnis N₂ : H₂ : H₂O = 87 : 3 : 10) reduziert. Der Gesamtedelmetallgehalt des fertigen Katalysators betrug 1,06 g/l Trägervolumen. Das Gewichtsverhältnis der Edelmetalle Pt : Rh war 3 : 1. Der Dotierungsanteil an Magnesium betrug das 1,5fache der Gesamtmenge an Edelmetall.

Beispiel 16

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 15 mit dem Unterschied, daß durch die Edelmetall-imprägnierlösung B anstelle von Magnesium die Nichtedelmetalle Nickel und Barium im Gewichtsverhältnis Ni : Ba von 1 : 1 als Nickelnitrat und Bariumnitrat zusätzlich eingebracht wurden.

Diese Dotierungsmenge an Nichtedelmetall betrug das 3,2fache der Edelmetall-Gesamtmasse.

Vergleichsbeispiel 7

Ein kugelförmiger Katalysator als Al₂O₃ mit Teilchendurchmessern zwischen 2 und 4 mm, einer Schüttdichte von 568 kg/m³, einer durchschnittlichen Druckfestigkeit von 52 N und einer spezifischen Oberfläche von 102 m²/g wird mit einer wäßrigen Ceracetat- und Zirkonylacetatlösung imprägniert, getrocknet und 1 Stunde bei 550°C getempert. Die Katalysatorvorstufe wird anschließend mit einer Lösung von H₂PtCl₆, PdCl₂ und RhCl₃ belegt, getrocknet und 30 Min. bei 500°C an der Luft aktiviert. Der fertige Katalysator enthält pro m³ Volumen 30 kg CeO₂, 3 kg ZrO₂, 570 g Pt, 228 g Pd und 71 g Rh.

Beispiel 17

Die Katalysatorvorstufe nach Vergleichsbeispiel 7 wird zunächst mit einer Lösung von H_2PtCl_6 und PdCl_2 , die Pd und die Hälfte des gesamten Platins enthält, imprägniert, getrocknet und 30 Min. bei 850°C calciniert. Anschließend wird auf gleiche Weise RhCl_3 und die Restmenge H_2PtCl_6 , zusammen mit Bariumnitrat aufgebracht, getrocknet und 30 Min. bei 550°C aktiviert. Die Dotierungsmenge an Barium betrug das 3fache der gesamten Edelmetallmenge, die entsprechend Vergleichsbeispiel 7 gewählt wurde.

Beispiel 18

Die Katalysatorvorstufe nach Vergleichsbeispiel 7 wird zunächst mit H_2PtCl_6 imprägniert, getrocknet und 1 Stunde bei 500°C calciniert. Nachfolgend wird die erhaltene Zwischenstufe mit einer Lösung von RhCl_3 , PdCl_2 und Calciumnitrat belegt, getrocknet und 2 Stunden bei 550°C in Formiergas ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 95 : 5$) aktiviert. Der Anteil an Calcium entsprach dem Doppelten der Gesamtmasse an Edelmetall, die entsprechend Vergleichsbeispiel 7 gewählt wurde.

Die Prüfung der vorstehend beschriebenen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der simultanen Umsetzung der Abgasschadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (HC) und Stickoxide (NO_x) erfolgte weitgehend in einer Versuchsanlage, die mit einem synthetischen Gasgemisch entsprechend dem einer Verbrennungskraftmaschine arbeitet. Die Abmessungen der Katalysatoren waren zylindrisch mit den Maßen Durchmesser \times Höhe von $2,54 \times 7,62$ cm. Die Raumgeschwindigkeit betrug $50\,000\text{ h}^{-1}$. Als Kohlenwasserstoffkomponente wurde Propan verwendet. Ein Teil der Katalysatoren wurde an einem Motorprüfstand untersucht.

Die Prüfung erfolgte an frisch hergestellten Katalysatoren und an solchen, die zuvor 24 Stunden an der Luft bei 950°C im Ofen gealtert wurden. Diese Ofenalterung simuliert erfahrungsgemäß recht gut die harten Anforderungen an den Katalysator im Fahrzeug bei längeren Laufstrecken unter weitgehend magerer Betriebsweise des Motors. Ein Vergleich der Ergebnisse der frischen und gealterten Katalysatoren beschreibt ihr Dauerstandsverhalten.

Zur Beschreibung des Kaltstartverhaltens der Katalysatoren wurde die Temperatur des synthetischen Abgases linear von 75°C bis 450°C mit einer Heizrate von $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hochgefahren. Dabei wurde die Abgastemperatur gegen die Konvertierung der Schadstoffe CO, HC, NO aufgezeichnet. Die Temperaturen, bei denen ein Umsatzgrad von 50% erzielt wird, wird kurz mit dem Index 50 bezeichnet und dient als Maß für die Anspringfreudigkeit des Katalysators hinsichtlich der jeweiligen Schadstoffumsetzung. Je niedriger diese Anspringtemperaturen sind, desto effektiver ist der Katalysator.

Das Anspringverhalten der untersuchten Katalysatoren wurde sowohl bei fetter ($\lambda = 0,98$) als auch bei magerer ($\lambda = 1,01$) Abgasmischung geprüft. Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases bei der Kaltstart-Prüfung ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Gasmischung für die Simulation eines fetten Abgases ($\lambda = 0,98$) unterschied sich von der Zusammensetzung eines mageren Abgases lediglich dadurch, daß der Sauerstoffanteil entsprechend kleiner und der Stickstoffanteil entsprechend größer gewählt wurden.

Tabelle 1

Zusammensetzung des synthetischen Abgases für die Untersuchung des Kaltstartverhaltens der Katalysatoren

Abgas- komponente	Luftzahl λ $\lambda = 0,98$ (fett)	$\lambda = 1,01$ (mager)
N_2	73,24	72,55
O_2	0,73	1,42
CO_2	14,00	
CO	1,40	
H_2	0,47	
C_3H_8	0,06	
NO	0,10	
H_2O	10,00	

Zur Untersuchung des Konversionsverhaltens der Katalysatoren wurde der Umsatzgrad der Schadstoffe CO, HC und NO in Abhängigkeit von der Luftzahl λ bei einer Abgastemperatur von 400°C am Synthesegas-Prüfstand gemessen. Um die dynamischen Verhältnisse am Fahrzeug zu simulieren, wurde mit einer Frequenz von 0,5 Hz und einer Amplitude von $\Delta\lambda = \pm 0,059$ um den Lambda-Mittelwert gewobbel. Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases wird durch den Grundgasstrom und den Wobbelgasstrom beeinflusst (vgl. Tabelle 2).

Zur Untersuchung des Kaltstartverhaltens wurde das Abgas von einem 1,8 l Ottomotor (90 PS) erzeugt und mittels eines Wärmetauschers auf die gewünschte Abgastemperatur gebracht. Die dazugehörigen Gleichgewichtskonzentrationen wurden registriert. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 200 bis 450°C in Schritten von 10°C . Die Temperatur, bei der 50% des jeweiligen Schadstoffes konvertiert wird, wurde durch Interpolation bestimmt. Die Charakterisierung erfolgte für fettes und mageres Abgas bei λ -Werten von 0,984 und 1,02.

Tabelle 2

Zusammensetzung des synthetischen Abgases zur Untersuchung des dynamischen Konversionsverhaltens der Katalysatoren

(A) Grundgas Mischung

Abgaskomponente	Gehalt [Vol.-%]
CO ₂	14,000
CO	0,140
H ₂	0,047
C ₃ H ₈	0,060
NO	0,100
H ₂ O	10,000

(B) Zusätzliche Komponenten der Grundgas Mischung zur Einhaltung der Luftzahl λ

Luftzahl λ	Abgaskomponenten [Vol.-%]	
	O ₂	N ₂
0,97	0	72,293
0,98	0,230	72,063
0,99	0,460	71,833
1,00	0,690	71,603
1,01	0,920	71,373
1,02	1,150	71,143

(C) Wobbelpulse mit einer Frequenz von 0,5 Hz

Pulse	Komponente	Gehalt [Vol.-%]
mager	O ₂	1,000
	N ₂	2,360
fett	CO	2,52
	H ₂	0,84

Die Untersuchungen des dynamischen Konversionsverhaltens wurden ebenfalls mit einem 1,8 l Ottomotor (90 PS) durchgeführt. Die Abgastemperatur betrug 400°C, die Abgaszusammensetzung entsprach einem Lambda-wert von 0,965 bzw. 0,995 bzw. 1,008. Zur Simulation der dynamischen Verhältnisse am Fahrzeug im Straßenverkehr wurde mit einer Frequenz von 1,0 Hertz und einer Amplitude von $\Delta\lambda = \pm 0,034$ ($\Delta A/F = \pm 0,5$) um den Lambda-wert gewobbelt. Der dazugehörige Konversionsgrad der Schadstoffkomponenten CO, HC, NO_x wurde registriert.

Tabelle 3

Kaltstartverhalten der frischen Katalysatoren bei fettem Abgas ($\lambda = 0,98$) (Synthesegas)

5	Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion		
		CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀
	V 1	215	287	217
10	B 1	196	253	195
	B 2	189	247	193
	B 3	194	256	191
	B 4	192	251	196
	V 2	215	227	220
15	B 5	192	211	198
	B 6	189	208	191
	B 7	195	215	195
	B 8	209	221	212
	B 9	196	207	196
20	B 10	214	229	219
	V 3	211	219	214
	B 11	189	197	192
	B 12	183	191	185
	V 4	218	235	225
25	B 13	187	198	190

Tabelle 4

Kaltstartverhalten der gealterten Katalysatoren bei fettem Abgas ($\lambda = 0,98$) (Synthesegas)

30	Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion		
		CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀
	V 1	272	441	274
	B 1	255	407	258
	B 2	251	417	255
	B 3	248	412	252
40	B 4	257	421	256
	V 2	239	375	257
	B 5	204	327	217
	B 6	211	332	221
	B 7	201	325	213
45	B 8	240	371	249
	B 9	209	341	233
	B 10	235	369	252
	V 3	245	381	260
	B 11	212	333	218
50	B 12	205	326	208
	V 4	250	397	257
	B 13	215	359	219

Tabelle 5

Kaltstartverhalten der frischen Katalysatoren bei magerem Abgas ($\lambda = 1,01$) (Synthesegas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion			
	CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀	
V 1	199	230	(nicht erreicht)	5
B 1	173	207	—	10
B 2	170	201	—	
B 3	178	203	—	
B 4	175	199	—	
V 2	205	211	—	15
B 5	185	193	—	
B 6	182	189	—	
B 7	184	188	—	
B 8	200	209	—	20
B 9	183	190	—	
B 10	208	213	—	
V 3	197	206	—	
B 11	171	185	—	25
B 12	168	179	—	
V 4	212	219	—	
B 13	178	190	—	

Tabelle 6

Kaltstartverhalten der gealterten Katalysatoren bei magerem Abgas ($\lambda = 1,01$) (Synthesegas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion			
	CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀	
V 1	263	359	(nicht erreicht)	35
B 1	245	327	—	40
B 2	240	313	—	
B 3	247	309	—	
B 4	248	312	—	
V 2	231	236	—	45
B 5	192	198	—	
B 6	198	207	—	
B 7	190	196	—	
B 8	228	233	—	50
B 9	199	210	—	
B 10	233	240	—	
V 3	227	243	—	
B 11	195	200	—	55
B 12	189	194	—	
V 4	240	257	—	
B 13	208	223	—	

Tabelle 7

Dynamisches Konvertierungsverhalten der frischen Katalysatoren (Synthesegas)

Beispiel	% Konversion				$\lambda = 0,98$				$\lambda = 0,99$				$\lambda = 1,00$				$\lambda = 1,01$				$\lambda = 1,02$			
	$\lambda = 0,97$																							
	CO	HC	NO		CO	HC	NO		CO	HC	NO		CO	HC	NO		CO	HC	NO		CO	HC	NO	
V 1	49	88	97		57	90	98		68	92	93		88	94	90		91	94	52		93	94	41	
B 1	57	93	99		68	95	99		79	98	99		91	99	95		99	99	60		99	99	50	
B 2	59	94	99		70	94	99		81	97	99		93	100	97		100	99	62		99	99	52	
B 3	55	96	99		67	96	99		79	99	99		91	100	97		99	100	59		99	100	49	
B 4	57	93	99		69	93	99		79	97	98		92	99	96		100	99	61		100	99	52	
V 2	57	94	99		66	95	99		74	98	98		93	99	96		97	99	63		97	98	56	
B 5	65	98	99		78	98	100		82	99	100		98	99	99		100	99	73		99	99	62	
B 6	69	99	100		79	99	100		86	99	100		99	99	99		100	100	74		100	100	63	
B 7	63	98	100		79	99	100		85	99	100		99	99	99		100	100	71		100	100	61	
B 8	59	96	99		68	98	99		77	99	99		95	99	98		99	99	68		99	99	59	
B 9	68	98	100		81	99	100		87	99	99		99	99	99		100	100	71		99	99	62	
B 10	58	94	99		66	95	99		74	97	99		94	99	97		98	99	65		98	99	58	
V 3	53	91	99		64	94	99		74	98	99		95	99	97		99	99	66		99	99	53	
B 11	67	98	99		75	98	99		85	99	99		99	99	99		100	100	71		99	99	65	
B 12	69	99	99		78	99	99		87	100	99		99	100	99		100	100	72		99	100	61	
V 4	49	92	99		60	93	99		71	96	99		92	99	98		99	99	63		99	99	49	
B 13	58	98	99		72	98	99		79	99	99		98	100	99		100	100	70		100	100	59	

Tabelle 8
Dynamisches Konvertierungsverhalten der frischen Katalysatoren (Synthesegas)

Beispiel	% Konversion $\lambda = 0,97$			$\lambda = 0,98$			$\lambda = 0,99$			$\lambda = 1,00$			$\lambda = 1,01$			$\lambda = 1,02$		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO	CO	HC	NO	CO	HC	NO	CO	HC	NO	CO	HC	NO
V 1	27	48	68	43	52	66	60	64	66	71	72	57	77	82	52	82	89	45
B 1	38	62	73	57	69	73	71	79	74	81	88	64	87	91	59	93	97	51
B 2	41	62	78	60	64	71	74	76	73	85	85	68	90	88	61	95	95	51
B 3	36	65	75	54	66	73	73	78	73	83	87	66	89	91	60	95	97	50
B 4	39	60	75	58	66	72	73	78	73	80	83	67	89	89	59	94	95	51
V 2	43	86	94	54	91	90	63	94	83	73	95	70	74	96	57	73	96	47
B 5	54	91	99	66	95	99	75	98	95	89	99	85	91	99	65	90	99	59
B 6	56	95	99	69	97	99	78	99	93	90	99	89	91	99	68	91	99	59
B 7	53	93	99	69	97	99	76	99	94	87	99	83	89	99	63	89	99	56
B 8	48	88	95	56	92	94	64	95	86	76	95	72	76	97	55	75	96	49
B 9	51	92	99	69	96	99	75	99	93	87	99	83	89	99	64	89	99	58
B 10	45	83	95	54	90	93	62	92	85	74	94	74	74	95	56	74	96	47
V 3	39	74	81	51	80	82	62	84	78	75	88	68	77	89	54	79	90	49
B 11	44	86	94	63	88	94	70	91	91	86	97	75	89	98	59	92	98	55
B 12	47	89	96	65	91	97	73	95	93	88	98	78	92	98	61	92	98	58
V 4	41	79	85	53	84	85	63	85	80	77	86	70	79	90	52	80	91	48
B 13	49	88	93	59	90	95	72	92	92	88	98	80	91	98	60	91	98	56

55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

Tabelle 9

Kaltstartverhalten der frischen Katalysatoren bei fettem Abgas ($\lambda = 0,984$) (Motorabgas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion		
	CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀
V 5	319	351	313
B 14	295	333	284
V 6	310	344	305
B 15	288	337	278
B 16	283	321	275

Tabelle 10

Kaltstartverhalten der gealterten Katalysatoren bei fettem Abgas ($\lambda = 0,984$) (Motorabgas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion		
	CO ₅₀	HC ₅₀	NO ₅₀
V 5	364	376	353
B 14	335	342	320
V 6	353	361	338
B 15	324	337	305
B 16	319	332	303

Tabelle 11

Kaltstartverhalten der frischen Katalysatoren bei magerem Abgas ($\lambda = 1,02$) (Motorabgas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion	
	CO ₅₀	HC ₅₀
V 5	321	344
B 14	289	300
V 6	309	316
B 15	278	283
B 16	271	279
V 7	342	345
B 17	319	323
B 18	325	327

Tabelle 12

Kaltstartverhalten der gealterten Katalysatoren bei magerem Abgas ($\lambda = 1,02$) (Motorabgas)

Beispiel	Anspringtemperatur [°C] für 50%-Konversion	
	CO ₅₀	HC ₅₀
V 5	335	359
B 14	311	317
V 6	342	349
B 15	321	329
B 16	315	324
V 7	> 450°C	> 450°C
B 17	> 450°C	> 450°C
B 18	> 450°C	> 450°C

Tabelle 13

Dynamisches Konvertierungsverhalten der frischen Katalysatoren (Motorabgas)

Beispiel	% Konversion $\lambda = 0,965$			$\lambda = 0,995$			$\lambda = 1,008$		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
V 5	62	36	98	93	81	99	99	92	65
B 14	69	42	100	98	87	99	100	94	70
V 6	76	35	99	96	82	99	100	92	64
B 15	84	40	100	98	86	100	99	95	69
B 16	82	45	100	98	88	100	100	97	68
V 7	51	40	93	94	91	94	98	93	63
B 17	55	44	95	95	94	95	98	94	65
B 18	54	43	95	95	94	94	98	94	65

Tabelle 14

Dynamisches Konvertierungsverhalten der gealterten Katalysatoren (Motorabgas)

Beispiel	% Konversion $\lambda = 0,965$			$\lambda = 0,995$			$\lambda = 1,008$		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
V 5	52	58	94	91	90	91	98	91	60
B 14	59	67	95	99	93	94	100	94	67
V 6	53	55	93	92	93	90	99	92	59
B 15	58	63	95	99	96	95	99	95	63
B 16	57	64	95	99	98	97	99	96	63
V 7	43	53	72	65	77	59	76	84	51
B 17	44	55	76	68	80	61	77	84	53
B 18	46	55	75	68	79	62	77	84	54

Patentansprüche

1. Katalysator für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen mit Aluminiumoxid der Übergangsreihe als Träger, welcher 3 bis 70 Gew.-% CeO₂, 0–20 Gew.-% La₂O₃, gegebenenfalls als Mischung mit anderen Seltenerdmetalloxiden, 1 bis 20 Gew.-% ZrO₂, 0 bis 10 Gew.-% Fe₂O₃ und 0 bis 20 Gew.-% NiO als Promotor enthält, und einer auf den Träger aufgetragenen aktiven Phase aus 0,02 bis 3 Gew.-% Platin und/oder Palladium sowie Rhodium, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und/oder Palladium und dem Rhodium von 1 : 2 bis 15 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1, und gegebenenfalls einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Palladium von 10 : 1 bis 1 : 5, erhältlich durch Imprägnieren des gegebenenfalls gitterstabilisierten Trägers mit einer Lösung einer Promotorverbindung und/oder durch Vermischen desselben mit einer Suspension von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten des jeweiligen Promotorelements, nachfolgendes Behandeln an der Luft bei 300 bis 900°C und anschließend Imprägnieren mit einer Lösung von Verbindungen der Edelmetalle, Trocknen und gegebenenfalls Aktivieren in einem Wasserstoff enthaltenden Gas, gegebenenfalls bei hydrothermalen Bedingungen, bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 1050°C, wobei der Katalysator gegebenenfalls in Form eines Überzugs auf einem inerten Träger aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, vorliegt, dadurch gekennzeichnet,

daß der Katalysator Lithium, Kalium, Rubidium, Magnesium, Calcium, Barium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Eisen, Kobalt und/oder Nickel als Nichtedelmetall in einer Menge bis zur 5fachen Masse des Gesamt-Edelmetalls enthält und daß er durch Imprägnieren des promotorhaltigen Trägers mit einer Lösung A) von Verbindungen des Platins und/oder des Palladiums in einer Menge, welche mindestens 30% der Gesamtmasse von Platin und/oder Palladium entspricht, Trocknen und Aktivieren, dann Imprägnieren mit einer Lösung B), welche neben der Verbindung von Rhodium und gegebenenfalls der Restmenge an Platin- und/oder Palladium-Verbindung ein oder mehr Verbindungen der vorstehenden Nichtedelmetalle enthält, sowie erneutes Trocknen und Aktivieren erhältlich ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Wabenkatalysatoren oder Schüttgut-Schalenkatalysatoren mit inertem Trägerkern 30 bis 100% der Gesamtmasse des die Promotoren enthaltenden Aluminiumoxidträgers vor dem Aufbringen von Lösung A) und 0–70% dieser Gesamtmasse vor

dem Aufbringen von Lösung B) als Überzug abgeschieden wird, wobei die vor Aufbringen von Lösung B) abgeschiedene Teilmasse niedrigere Konzentrationen an den verwendeten Promotoren im Rahmen der vorgesehenen Konzentrationsbereiche aufweist als die Restmasse.

3. Katalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor CeO_2 in die vor Aufbringen von Lösung A) vorliegende Trägermasse in Form einer wasserlöslichen Verbindung, und in die vor Aufbringen von Lösung B) vorliegende Trägermasse durch Vermischen mit einer Suspension von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten eingebracht ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65